

University of Groningen

Formation of binary clusters in a supersonic expansion

Veenstra, Berend Rudolph

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1994

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Veenstra, B. R. (1994). Formation of binary clusters in a supersonic expansion. Groningen: s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift behandelt de vorming van twee-componenten clusters in een supersone expansie. Clusters zijn kleine pakketjes van atomen of molekulen (monomeren), die in grootte variëren van 2 tot enkele duizenden monomeren. Clusters staan de laatste jaren sterk in de wetenschappelijke belangstelling. Dit komt ten eerste omdat clusters de brug vormen tussen enerzijds losse atomen of moleculen en anderzijds de gecondenseerde fase (vloeistof, vast). Daarnaast staan microscopische clusters aan de basis van allerhande macroscopische verschijnselen, zoals de vorming van druppels, kristallen en colloïden.

De eigenschappen van clusters liggen tussen die van losse monomeren en die van de gecondenseerde fase, en een groot deel van het cluster onderzoek richt zich dan ook op de bestudering van dit overgangsgebied. Vragen die bij dit onderzoek gesteld worden zijn bijvoorbeeld: hoeveel monomeren moet een metaalcluster bevatten voordat het metallisch gedrag gaat vertonen? En hoe zit het met halfgeleiderclusters? Verder zijn clusters bij uitstek geëigend om de vorming van oplosmiddel schillen rond een centraal molekuul of ion te bestuderen.

Clusters worden ook gebruikt om allerlei reacties te onderzoeken die zich aan oppervlakken afspelen. Dit zijn belangrijke processen, denk bijvoorbeeld aan de werking van katalysatoren. Clusters zijn uitermate geschikt voor dit soort onderzoek, omdat ze een zeer groot oppervlak ten opzicht van hun volume hebben. De uitkomsten van dit soort onderzoek, in combinatie met een gedegen kennis van de elektronische structuur van het cluster moet leiden tot een beter inzicht in het mechanisme van oppervlakte reacties.

Veel onderzoek richt zich op de bestudering van fysische en chemische eigenschappen van clusters. Maar voordat je clusters kunt bestuderen moeten ze eerst gevormd worden. Een veel gebruikte methode om clusters te vormen is de supersone adiabatische expansie: de monomeren waaruit clusters worden gevormd, worden in de gasfase gebracht en gemengd met een dragergas, meestal helium. Dit gasmengsel wordt via een kleine opening (de nozzle) adiabatisch in vacuüm geëxpandeerd: de omgeving krijgt niet de kans om het gas op te warmen. Als gevolg hiervan daalt de temperatuur van het gas en daarmee ook de geluidssnelheid. De temperatuur daalt zelfs zo sterk dat de geluidssnelheid nog maar enkele tientallen meters per seconde bedraagt. Tegelijkertijd wordt het gas als het ware het vacuüm

ingeperst en krijgt daardoor een hoge voorwaartse snelheid die kan oplopen tot wel 1000 meter per seconde. Het gas stroomt dus met een snelheid die hoger is dan de lokale geluidssnelheid, vandaar de naam supersone expansie.

Als gevolg van de sterke daling van de temperatuur zullen de monomeren tijdens de expansie aggregeren in clusters. Dit proces duurt echter zeer kort. Een gas dat met 1,5 atmosfeer door een nozzle met een diameter van 0,1 mm wordt geëxpandeerd is na 0,5 mm in de expansie al zo sterk verdund dat er vrijwel geen botsingen meer zijn. Alle concentraties van clusters zijn vanaf dat punt dus ingevroren. Vervolgens reizen de clusters naar een massaspectrometer waar hun concentraties worden bepaald.

Sinds de ontdekking van clustervorming in een adiabatische expansie in 1956 is er veel onderzoek verricht naar het mechanisme hiervan. De meeste onderzoekers richtten zich op de vorming van grote clusters. Dit heeft twee voordelen: ten eerste is het punt in de expansie waarop grote clusters zich beginnen te vormen eenvoudig te bepalen, bijvoorbeeld met behulp van licht- of elektronenverstrooiing. Daarnaast bestaat er een goede macroscopische theorie die de vorming van grote clusters adequaat beschrijft, namelijk nucleatie theorie. Nucleatie theorie doet echter geen uitspraak over de vorming van kleine clusters; deze theorie neemt aan dat kleine clusters niet stabiel zijn en slechts in zeer kleine concentraties voorkomen. Omdat kleine clusters aan de basis staan van de vorming van grotere clusters is het mechanisme van hun vorming wel degelijk belangrijk. Vandaar dat wij ons hebben toegelegd op de bestudering van de vorming van kleine clusters.

Een andere beweegreden voor het onderzoek naar clustervorming was de volgende observatie. Als we clusters vormen uit een damp die voor de helft bestaat uit benzeen en voor de helft uit toluen, zou je verwachten dat ook in de clusters de verhouding van de concentraties benzeen en toluen 1:1 is. Dit blijkt echter geenszins het geval te zijn: de clusters zijn sterk verrijkt en bevatten voor meer dan 90% toluen en minder dan 10% benzeen! Ook voor andere combinaties van molekulen blijkt een verrijking op te treden aan de sterkst gebonden component.

In dit proefschrift hebben we aangetoond dat deze opmerkelijke verrijking al tijdens de vorming van de clusters optreedt. We hebben dit gedaan door direct na de expansie de clusters te scheiden van het achtergrondgas en de concentraties van de twee componenten te bepalen. De clusters blijken inderdaad verrijkt te zijn aan de sterkst gebonden component. Op deze manier voeren we dus op microschaal een omgekeerde destillatie uit!

Om de verrijking van twee-componenten clusters te verklaren hebben we een model opgesteld dat de vorming van clusters beschrijft. We hebben daarbij aangenomen dat clusters groeien via de botsing van een monomeer met een ander monomeer of met een al bestaand cluster. Dit is een goede benadering, omdat de expansie maar zeer kort duurt en cluster concentraties dientengevolge klein zullen zijn. Het aantal cluster-cluster botsingen is dan te verwaarlozen. De kleinste clusters die op deze manier gevormd kunnen worden zijn dimeren. Deze worden gevormd als twee monomeren met elkaar botsen, maar zijn dan niet stabiel: als er verder niets gebeurt zullen de twee monomeren elkaar weer verlaten. Alleen als de condensatie energie, die vrijkomt bij de botsing, wordt afgevoerd, bijvoorbeeld door een helium atoom van het dragergas, zal er een stabiel dimeer ontstaan. Wij hebben onder andere onderzocht welke fractie van de helium botsingen effectief is in het stabiliseren van dimeren. Deze fractie blijkt zeer klein te zijn, ca. 2-10%. Verder hebben we aangetoond, dat de oorzaak van de verrijking niet gezocht moet worden in de dimeer vorming.

De verrijking moet verklaard worden uit het vormingsmechanisme van grotere clusters. Om dit te illustreren beschouwen we mengclusters van benzeen en toluen. Stel dat een mengcluster botst met een toluen monomeer, dan zal dit monomeer in eerste instantie aan het cluster blijven plakken en de energie, die vrijkomt als gevolg van de condensatie van toluen, zal over de Van der Waals vibraties van het cluster verdeeld worden. Echter, dit cluster is net zo min stabiel als een pas gevormd dimeer, en als het niet door een botsing met helium gestabiliseerd wordt zal het uiteindelijk weer uit elkaar vallen. Voor dit uit elkaar vallen bestaan in het mengcluster twee mogelijkheden: ten eerste kan het cluster toluen verliezen, hiervoor is precies voldoende energie aanwezig. Maar het cluster kan ook benzeen verliezen, aangezien de condensatie-energie van toluen groter is dan die van benzeen. In dat geval is er sprake van een substitutie reactie, benzeen wordt vervangen door toluen. Omgekeerd, als een benzeen monomeer met een cluster botst kan het nieuw gevormde cluster in principe alleen maar een benzeen monomeer verliezen, omdat de condensatie warmte van benzeen op zichzelf niet voldoende is om toluen uit het cluster te verdrijven. Alleen als het cluster voor de botsing nog een beetje warm was is deze substitutie reactie wel mogelijk, maar de snelheid waarmee de reactie verloopt is klein.

Het bovenstaande model verklaart kwalitatief de verrijking zoals we die experimenteel vinden in twee-componenten clusters. Het is ons gelukt om het model ook kwantitatief te maken met behulp van unimoleculaire reactie theorie of RRRK-theorie. Deze theorie is

genoemd naar de opstellers, Rice, Ramsperger en Kassel, en is geformuleerd in 1927 en 1928. De theorie gaat er vanuit dat de reactiesnelheid waarmee een cluster dissocieert evenredig is met de kans dat zich voldoende energie lokaliseert in een binding die tot dissociatie leidt. Het bovenstaande model alleen is echter niet voldoende om cluster concentraties in een supersone expansie te berekenen. Aangezien het proces van clustervorming in een supersone expansie maar van korte duur is en cluster concentraties snel worden ingevroren is het noodzakelijk om de karakteristieken van de expansie in de berekeningen te betrekken.

In dit proefschrift hebben wij ons model voor clustervorming gecombineerd met de karakteristieken van de supersone expansie en hebben op deze manier de concentraties van clusters in de expansie berekend. Daarnaast hebben we de concentraties van verschillende twee-componenten clusters gemeten en hebben we metingen en berekeningen met elkaar vergeleken. In de berekeningen hebben we slechts één aanpasbare parameter gebruikt, namelijk de gemiddelde interne temperatuur van de clusters, alle andere noodzakelijke getallen kunnen we bepalen uit gegevens die in de literatuur beschikbaar zijn.

Uit de berekeningen blijkt dat cluster concentraties afhankelijk zijn van de interne temperatuur van de clusters. Door systematisch de temperatuur van de clusters te variëren zijn we erin geslaagd de berekende cluster concentraties in overeenstemming te brengen met de gemeten concentraties. Vooral dat dit zo goed lukt voor alle clusters die in dit proefschrift zijn onderzocht is een onverwacht resultaat.

Door de berekende en gemeten cluster concentraties met elkaar in overeenstemming te brengen hebben we bovendien een methode ontwikkeld om de gemiddelde temperatuur van de clusters te bepalen. De temperaturen die we in de door ons onderzochte clusters vinden blijken zeer laag te zijn (circa 30 K) en zijn veel lager dan de temperaturen in het gebied van de expansie waar de meest clusters worden gevormd. De verklaring hiervoor is dat warmere clusters door verdamping snel uit elkaar vallen en dat alleen de koude clusters overblijven. Een van de opmerkelijkste resultaten van dit onderzoek is echter niet zozeer het feit dat we lage cluster temperaturen vinden als wel het feit dat de temperaturen van alle onderzochte clusters ongeveer gelijk zijn, hoewel de bindingsenergie in de onderzochte clusters varieert. Verder onderzoek zal dan ook uit moeten wijzen of bij nog sterker gebonden clusters dezelfde temperatuur wordt gevonden.